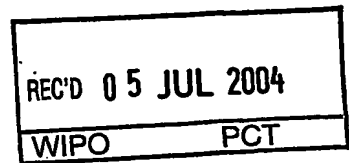


**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 26 631.3

**Anmeldetag:**

11. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**Verwendung von Chinaldin- und Naphthalinderivaten  
als Kristallisationsmodifikatoren**IPC:**

C 09 B 67/20

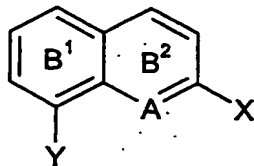
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Lötang

## Patentansprüche

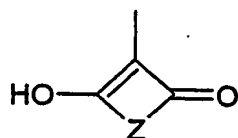
## 1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



In der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A =N- oder =CH-;

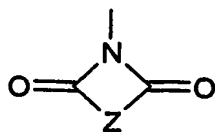
X für den Fall, daß A für =N- steht, Methyl oder einen Rest der Formel IIa



IIa

und für den Fall, daß A für =CH- steht, einen Rest R;

Y einen Rest R oder einen Rest der Formel IIb



IIb

wobei entweder X für einen Rest der Formel IIa oder Y für einen Rest der Formel IIb steht;

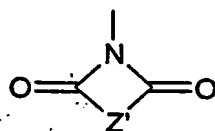
R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>6</sup> oder -COR<sup>6</sup>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere, Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

2

Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

R<sup>5</sup> einen Rest der Formel IIb'



IIb'

R<sup>6</sup> einen der Alkylreste R<sup>1</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

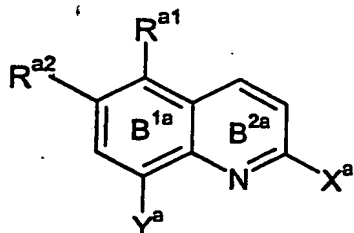
Me ein Alkalimetallion;

Z und Z' unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und

die Ringe B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> unabhängig voneinander zusätzlich durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der nicht Wasserstoff bedeutenden Reste R substituiert sein können,

als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel Ia

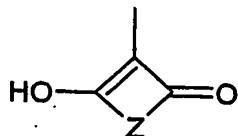


Ia

3

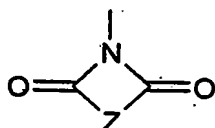
einsetzt, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$X^a$  Methyl oder einen Rest der Formel IIa



IIa

$Y^a$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder einen Rest der Formel IIb



IIb

wobei entweder X für einen Rest der Formel IIa oder Y für einen Rest der Formel IIb steht;

$R^{a1}$ ,  $R^{a2}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder einen Rest D, wobei  $R^{a1}$  nur dann einen Rest D bedeuten kann, wenn X Methyl bedeutet, und  $R^{a2}$  nur dann einen Rest D bedeuten kann, wenn X einen Rest der Formel IIa bedeutet;

D  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^- Me^+$ ,  $-SO_3^- N^+R^1R^2R^3R^4$ ,  $-SO_2NR^1R^2$  oder  $-CH_2NR^1R^2$ ;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-O-$  oder  $-NR^7-$  unterbrochen sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl;

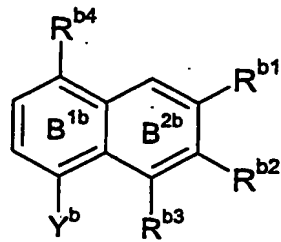
Me ein Alkalimetallion;

Z Arylen, das durch Halogen,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^- Me^+$ ,  $-SO_3^- N^+R^1R^2R^3R^4$  oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein, und

die Ringe  $B^{1a}$  und  $B^{2a}$  unabhängig voneinander zusätzlich an von  $R^{a1}$  und  $R^{a2}$  abweichenden Positionen durch Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein können.

4

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel Ib

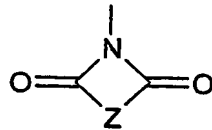


Ib

5

einsetzt, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$Y^b$ , einen Rest der Formel IIb



IIb

10

$R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}, R^{b4}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder einen Rest D, wobei nur einer der Reste  $R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}$  oder  $R^{b4}$  einen Rest D bedeuten kann;

15

D  $-SO_3H, -SO_3^- Me^+, -SO_3^- N^+R^1R^2R^3R^4, -SO_2NR^1R^2$  oder  $-CH_2NR^1R^2$ ;

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff;  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-O-$  oder  $-NR^7-$  unterbrochen sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl;

20

Me ein Alkalimetallion;

Z Arylen, das durch Halogen,  $-SO_3H, -SO_3^- Me^+, -SO_3^- N^+R^1R^2R^3R^4$  oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und

25

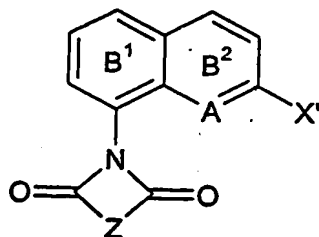
die Ringe  $B^{1b}$  und  $B^{2b}$  unabhängig voneinander zusätzlich an von  $R^{b1}$  bis  $R^{b4}$  abweichenden Positionen durch Halogen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein können.

30

4. Verfahren zur Überführung von organischen Rohpigmenten in eine feintellige Pigmentform, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formierung des Rohpig-

ments in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 vorimmt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohpigment einer Mahlung und/oder einer Rekristallisation aus organischem oder wäßrig/organischem Lösungsmittel in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I unterzieht.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohpigment bereits in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I herstellt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohpigment und die Verbindung der Formel I parallel in situ herstellt und die anfallende Mischung der Formierung zuführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Rohpigment aus der Reihe der Chinophthalone einsetzt.
9. Pigmentzubereitungen, enthaltend
  - A) mindestens ein organisches Pigment und
  - B) mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
10. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 9, die als organisches Pigment (A) ein Pigment aus der Reihe der Chinophthalone enthalten.
11. Verbindungen der allgemeinen Formel I'.



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

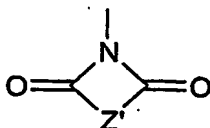
A =N- oder =CH-;

X' für den Fall, daß A für =N- steht, Methyl und für den Fall, daß A für =CH- steht, einen Rest R;

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>6</sup> oder -COR<sup>6</sup>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

R<sup>5</sup> einen Rest der Formel IIb'



IIb'

R<sup>6</sup> einen der Alkylreste R<sup>1</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

Me ein Alkalimetallion;

Z und Z' unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und

die Ringe B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> unabhängig voneinander zusätzlich durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der nicht Wasserstoff bedeutenden

7

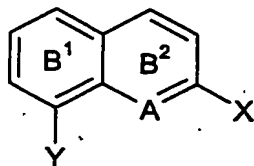
Reste R substituiert sein können, wobei, für den Fall, daß A für =CH- steht, mindestens einer der beiden Ringe mindestens durch einen nicht Wasserstoff bedeutenden Rest R substituiert ist.



# Verwendung von Chinaldin- und Naphthalinderivaten als Kristallisationsmodifikatoren

## Beschreibung

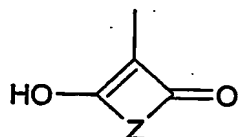
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A =N- oder =CH-;

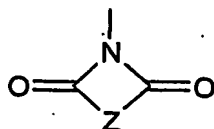
X für den Fall, daß A für =N- steht, Methyl oder einen Rest der Formel IIa



IIa

und für den Fall, daß A für =CH- steht, einen Rest R;

Y einen Rest R oder einen Rest der Formel IIb



IIb

wobei entweder X für einen Rest der Formel IIa oder Y für einen Rest der Formel IIb steht;

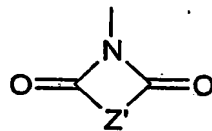
R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>6</sup> oder -COR<sup>6</sup>;

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder

2

mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

R<sup>5</sup> einen Rest der Formel IIb'



IIb'

R<sup>6</sup> einen der Alkylreste R<sup>1</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

Me ein Alkalimetallion;

Z und Z' unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und

die Ringe B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> unabhängig voneinander zusätzlich durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der nicht Wasserstoff bedeutenden Reste R substituiert sein können,

als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Überführung von organischen Rohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform.

Außerdem betrifft die Erfindung Pigmentzubereitungen, die (A) mindestens ein organisches Pigment und (B) mindestens eine der Verbindungen der Formel I enthalten, sowie neue Verbindungen der Formel I'.

Organische Pigmente sind aufgrund ihrer Brillanz und Farbtonreinheit für eine Vielzahl von Anwendungen von besonderem Interesse. Dabei werden zunehmend höhere Anforderungen an ihr Eigenschaftsprofil gestellt. So sind z.B. für die Anwendung in Ink-

Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrographischen Tonern Feintelligkeit und eine enge Teilchengrößenverteilung der Pigmente Voraussetzung.

5 Aufgrund ihrer Stabilität, insbesondere ihrer hohen Licht- und Wetterechtheit sowie Hitzebeständigkeit, stellen insbesondere Chinophthalonpigmente interessante Pigmente für den gelben Farbtonbereich dar. Als besonders wichtiger Vertreter dieser Pigmentklasse sei C.I. Pigment Yellow 138 genannt (DE-A-17 70 960). Weitere Chinophthalonpigmente sind in den DE-A-26 26 271, 26 38 528 und 27 06 872 beschrieben. Bei der Synthese fallen die Chinophthalonpigmente in grobkristalliner Form mit sehr  
10 heterogener Teilchengrößenverteilung an. Zur Überführung in eine für die Anwendung geeignete, koloristisch wertvolle Pigmentform werden diese Rohpigmente daher üblicherweise einer Formierung durch Mahlung und gegebenenfalls Rekristallisation unterzogen.

15 Aus der WO-A-02/00643 ist es bekannt, die Formierung in Gegenwart von spezifisch modifizierten Chinophthalonderivaten, also Umsetzungsprodukten der Pigmente selbst, durchzuführen. Diese Kristallisationsmodifikatoren müssen jedoch in einem zusätzlichen, sich an die Pigmentsynthese anschließenden Reaktionsschritt hergestellt werden.

20 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesem Nachteil abzuhelpfen und Stoffe, die die Kristallisation organischer Pigmente vorteilhaft beeinflussen können, auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise bereitzustellen.

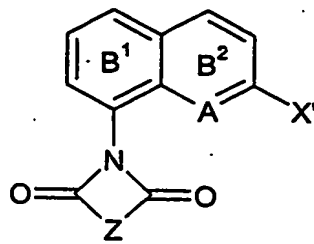
25 Demgemäß wurde die Verwendung der Verbindungen der eingangs definierten Formel I als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente gefunden.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen den Chinaldin- und Amino-chinaldinderivaten der Formel Ia und den Aminonaphthalinderivaten der Formel Ib, die jeweils den Unteransprüchen zu entnehmen sind.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Überführung von organischen Rohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Formierung des Rohpigments in Gegenwart einer oder mehrerer der Verbindungen der  
35 Formel I vornimmt.

Weiterhin wurden Pigmentzubereitungen gefunden, die (A) mindestens ein organisches Pigment und (B) mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

40 Schließlich wurden die Verbindungen der Formel I'



I'

gefunden, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

5

A =N- oder =CH-;

X' für den Fall, daß A für =N- steht, Methyl und für den Fall, daß A für =CH- steht, einen Rest R;

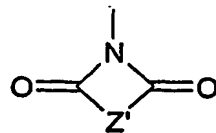
R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>6</sup> oder -COR<sup>6</sup>;

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

20

25

R<sup>5</sup> einen Rest der Formel IIb'



IIb'

30 R<sup>6</sup> einen der Alkylreste R<sup>1</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

Me ein Alkalimetallion;

5 Z und Z' unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{Me}^+$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ , oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und

10 die Ringe  $\text{B}^1$  und  $\text{B}^2$  unabhängig voneinander zusätzlich durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der nicht Wasserstoff bedeutenden Reste R substituiert sein können, wobei, für den Fall, daß A für  $=\text{CH}-$  steht, mindestens einer der beiden Ringe mindestens durch einen nicht Wasserstoff bedeutenden Rest R substituiert ist.

15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kristallisationsmodifikatoren der Formel I können vorteilhaft in situ bei der Synthese von Chinophthalonpigmenten oder aus preiswerten Ausgangsmaterialien hergestellt werden. Obwohl sie die Molekülstruktur der Pigmente nur zum Teil oder sogar nur eine ähnliche Teilstruktur aufweisen, beeinflussen sie trotzdem die Kristallisation insbesondere von Chinophthalonpigmenten auf vorteilhafte Weise, was nicht zu erwarten war.

20 Alle in den Formeln I und II auftretenden Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

25 Als Beispiele für Alkylreste seien im einzelnen beispielhaft genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen).

Als Beispiele für Alkylreste, deren Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}_7-$ ,  $-\text{CO}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  unterbrochen sein kann, bzw. für alkoxy- und alkanoylsubstituierte Alkylreste seien folgende Reste aufgeführt:

35 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-

## 6

Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxa-dodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

5 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithia-undecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

15 2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

20 Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

25 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl.

Als Beispiele für C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenylreste seien beispielhaft Oleyl, Linoleyl und Linolenyl genannt.

30 Beispiele für Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy.

35 Als Cycloalkylreste seien beispielhaft Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl aufgeführt. Heteroatome enthaltende Cycloalkylreste sind z.B. Di-oxanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl und Piperidinyl.

Arylreste sind beispielsweise Phenyl und 1- und 2-Naphthyl.

40 Halogen bedeutet insbesondere Chlor oder Brom, wobei Chlor bevorzugt ist.

Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise eine Kette mit bis zu 12, insbesondere 6 und vor allem 4 C-Atomen auf und tragen bevorzugt einen oder zwei Substituenten. Beispiele sind: 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl und 2- und 4-Hydroxybutyl und Benzyl.

5

Als Beispiele für das Stickstoffatom enthaltende, aus  $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^1$  bis  $R^3$  gebildete 5- bis 7-gliedrige cyclische Reste, die benzanelliert sein können, seien genannt: Morpholinyl, Pyrrolidinyl, Piperidyl, Pyrrol, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Chinaldyl, Chinolinyl, Benzoxazolyl, Benzothiazolyl, Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl und Isochinolyl.

10

Als Beispiele für Arylenreste und substituierte Arylenreste Z bis Z' seien 1,2-Phenylene, Tetrachlor- und Tetrabrom-1,2-phenylene, 1,2-Naphthylene, 2,3-Naphthylene und 1,8-Naphthylene aufgeführt, wobei 1,2-Phenylene und Tetrachlor-1,2-phenylene bevorzugt sind.

15

Geeignete Alkoxycarbonylreste sind beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl und Hexoxycarbonyl.

20

Beispiele für Acylreste sind Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Butylcarbonyl und Pentylcarbonyl.

Als Beispiele für Arylsulfonylreste seien insbesondere Phenylsulfonyl und substituiertes Phenylsulfonyl wie p-Tolylsulfonyl, p-Chlorphenylsulfonyl und p-Bromphenylsulfonyl genannt.

25

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I wird nachfolgend beispielhaft am Fall der Verbindungen Ia erläutert. Zur Herstellung der weiteren Verbindungen I sowie auch der Naphthalinderivate Ib, insbesondere auch der bevorzugten Naphthalinderivate der Formel Ib, in der  $R^{b1}$  einen Rest D bedeutet, kann analog vorgegangen werden.

Die Amino-chinaldinderivate der Formel Ia, in der  $X^a$  Methyl und  $Y^a$  einen Rest der Formel Ib bedeutet, kann ausgehend von 8-Amino-chinaldin erfolgen.

35

Die am Chinaldinringsystem unsubstituierten Amino-chinaldinderivate Ia können dabei direkt durch Umsetzung von 8-Amino-chinaldin mit dem entsprechenden Phthalsäureanhydrid erhalten werden. Die substituierten Amino-chinaldinderivate Ia sind entweder durch Umsetzung von substituiertem 8-Amino-chinaldin mit dem entsprechenden Phthalsäureanhydrid oder durch anschließende Substitutionsreaktion am Umsetzungsprodukt von unsubstituiertem 8-Amino-chinaldin und Phthalsäureanhydrid herstellbar.

40

Nach beiden Verfahrensvarianten können z.B. durch Umsetzung mit Oleum Aminochinaldinderivate der Formel Ia, in der  $R^{a1}$  -SO<sub>3</sub>H bedeutet, hergestellt werden.

5 Analog kann die Herstellung von Chinaldinderivaten der Formel Ia, in der X<sup>a</sup> einen Rest der Formel IIa und Y<sup>a</sup> Wasserstoff, Chlor oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, ausgehend von Chinaldin erfolgen. Durch Umsetzung mit Oleum sind hier Chinaldinderivate der Formel Ia erhältlich, in der R<sup>a2</sup> -SO<sub>3</sub>H bedeutet.

10 Zweckmäßigerweise wird für diese Sulfonierungen ein Oleum verwendet, das einen Schwefeltrioxidgehalt von 0,1 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, aufweist.

15 Die Menge an Oleum ist an sich nicht kritisch. Da das Oleum gleichzeitig als Lösungsmittel dient, sollte mindestens so viel Oleum eingesetzt werden, daß die Lösung rührbar bleibt. Üblicherweise kommen 1 bis 10 g, bevorzugt etwa 3 bis 7 g, Oleum je g zu sulfonierender Verbindung zum Einsatz.

20 Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 0 bis 200°C, vorzugsweise bei 50 bis 130°C.

Die Reaktionszeit kann 1 bis 20 h betragen. Im allgemeinen ist die regioselektiv erfolgende Sulfonierung in etwa 8 h beendet.

25 Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Eiswasser durch Abfiltrieren.

30 Durch weitere Umsetzung mit Aminen oder quartären Ammoniumsalzen können die sulfonierten Aminochinaldin- und Chinaldinderivate Ia in die entsprechenden Ammoniumsalze Ia überführt werden ( $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$ : -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>), die die Bildung von besonders gut dispergierbaren Pigmenten bewirken.

35 Als Amine kommen primäre, sekundäre und tertiäre Amine in Betracht. Die sekundären und tertiären Amine können jeweils gleiche oder verschiedene Alkylgruppen enthalten. Geeignet sind beispielsweise auch Fettamine mit linearen, hydrierten oder ungesättigten Alkylresten. Insbesondere kürzere Alkylreste mit bis zu 6 C-Atomen können auch verzweigt sein und/oder bis zu 2 Substituenten aus der bevorzugten Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Brom tragen.

Beispiele für besonders bevorzugte Amine und Ammoniumsalze sind Stearylamin,



Methyldistearylamin, Dimethylstearylamin und Hydroabietylamin und Dimethyldistearylammoniumsalze.

5 Die Ammoniumsalzbildung kann auf allgemein übliche Weise in organischen Lösungsmitteln, Wasser oder wäßrig/organischem Medium vorgenommen werden. Geeignete Umsetzungstemperaturen liegen in der Regel bei 20 bis 100°C. Das Produkt kann ebenfalls durch Abfiltrieren isoliert werden.

10 Das Ammoniumsalz kann jedoch auch erst bei dem erfindungsgemäßen, eine Mahlung und eine Rekristallisation umfassenden Pigmentformierungsverfahren erzeugt werden, indem etwa äquimolare Mengen der Aminochinaldin- bzw. Chinaldinsulfonsäure Ia und des Amins bzw. Ammoniumsalzes bei einem der beiden Formierungsschritte zugegeben werden.

15 Die entsprechenden Alkalimetallsalze ( $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$ :  $-\text{SO}_3^- \text{Me}^+$ , wobei Me bevorzugt Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt Natrium bedeutet), sind durch Neutralisation der Sulfonsäurederivate mit den entsprechenden Alkalimetallbasen zugänglich.

20 Die Herstellung von Aminochinaldin- und Chinaldinderivaten der Formel Ia, in der  $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$   $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$  bedeutet, kann vorteilhaft durch Sulfochlorierung und anschließende Amidierung erfolgen.

25 Die Sulfochlorierung kann analog zur Sulfonierung unter Einsatz von Chlorsulfonsäure vorgenommen werden. Zweckmäßigerweise setzt man das erhaltene Produkt zusätzlich noch mit Thionylchlorid um, um sicherzustellen, daß alle Sulfonsäuregruppen in das Säurechlorid überführt worden sind.

30 Die Menge an Chlorsulfonsäure ist ebenfalls an sich nicht kritisch. Um jedoch rührbare Lösungen zu erhalten, werden üblicherweise 1 bis 10 g, vorzugsweise etwa 4 g, Chlorsulfonsäure je g zu sulfochlorierender Verbindung verwendet.

In der Regel wird diese Reaktion bei 80 bis 180°C, bevorzugt bei 100 bis 130°C, durchgeführt und dauert etwa 1 bis 20 h, vorzugsweise etwa 2 bis 10 h.

35 Wird das Produkt nachträglich noch mit Thionylchlorid umgesetzt, so wird das erhaltene Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise auf etwa 70 bis 80°C abgekühlt, und dann werden im allgemeinen 0,3 bis 1 g, insbesondere 0,4 bis 0,7 g, Thionylchlorid je g zu sulfochlorierender Verbindung zugegeben.

## 10

Nach einer weiteren Reaktionszeit von in der Regel 0,5 bis 2 h kann das regioselektiv monosulfochlorierte Produkt nach Hydrolyse in Eiswasser durch Abfiltrieren isoliert werden. Üblicherweise wird es dann ohne vorherige Trocknung der Amidierung zugeführt.

5

Die Amidierung wird mit einem primären oder einem sekundären Amin durchgeführt. Bevorzugt werden die oben aufgeführten Amine für die Umsetzung verwendet.

10

Vorzugsweise wird die Amidierung in annähernd neutralem, wäßrigem Medium vorgenommen. Um einen pH-Wert von etwa 7 einzuhalten, empfiehlt es sich in Gegenwart eines Puffers, z.B. Natriumdihydrogenphosphat/Dinatriumhydrogenphosphat, zu arbeiten.

5

Üblicherweise wird die Amidierung bei einer Temperatur von 0 bis 20°C vorgenommen und dauert etwa 0,5 bis 5 h, insbesondere 1 bis 3 h.

Die Aminochinaldin- und Chinaldinderivate der Formel Ia, in der  $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$  - $CH_2NR^1R^2$  oder - $CH_2R^5$  bedeuten, können durch Methyamidierung in einer Tscher-niac-Einhorn-Reaktion erhalten werden.

20

So können die bevorzugten Phthalimidomethylderivate Ia durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und Phthalimid in konzentrierter Schwefelsäure oder in Oleum, das 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-%, Schwefeltrioxid enthalten kann, hergestellt werden.

25

In der Regel werden 0,05 bis 0,2 g, vorzugsweise 0,06 bis 0,1 g, Paraformaldehyd und 0,1 bis 0,3 g, bevorzugt 0,2 bis 0,25 g, Phthalimid je g zu aminomethylierender Verbindung eingesetzt.

Die Menge an Schwefelsäure bzw. Oleum ist an sich nicht kritisch. Im allgemeinen kommen 1 bis 10 g, insbesondere etwa 5 g, je g zu aminomethylierender Verbindung zum Einsatz.

35

Zweckmäßigerweise geht man bei dieser Umsetzung verfahrenstechnisch so vor, daß man Schwefelsäure bzw. Oleum vorlegt, Phthalimid und Paraformaldehyd abwechselnd zugibt und nach einer Reaktionszeit von etwa 0,5 bis 2 h bei 40 bis 60°C die zu aminomethylierende Verbindung zusetzt und das Gemisch dann etwa 2 bis 5 h bei 80 bis 120°C reagieren läßt.

40

Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Wasser durch Abfiltrieren.

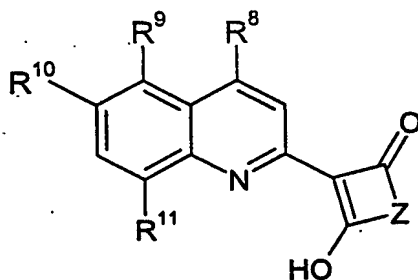
## 11

Die Aminoquinäldin- und Chinäldinderivate der Formel Ia, in der  $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$  -COR<sup>6</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, können durch übliche Friedel-Crafts-Acylierung bzw. Friedel-Crafts-Alkylierung der unsubstituierten Derivate der Formel Ia erhalten werden.

- 5 Aminoquinäldin- und Chinäldinderivate der Formel Ia, in der  $R^{a1}$  bzw.  $R^{a2}$  -COOH oder -COOR<sup>6</sup> bedeuten, sind durch Friedel-Crafts-Acylierung der unsubstituierten Derivate der Formel Ia und anschließende Umsetzung mit Wasser bzw. Alkoholen erhältlich.

- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I eignen sich hervorragend als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente. Sie ermöglichen eine Überführung des Rohpigments in eine für die Anwendung geeignete, feinteilige Pigmentform mit enger Teilchengrößenverteilung.

Besondere Bedeutung haben sie als Kristallisationsmodifikatoren für Chinophthalonpigmente, bevorzugt für Chinophthalonpigmente der allgemeinen Formel III

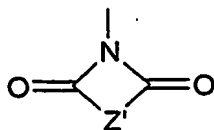


III

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 20  $R^8$  Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

einer der Reste  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  einen Rest der Formel IIb'



IIb'

25

und die anderen Reste  $R^9$  bis  $R^{11}$  Wasserstoff;

30

Z und Z' unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

## 12

besonders bevorzugt für Chinophthalonpigmente der Formel III, in der  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  Wasserstoff bedeuten, und ganz besonders bevorzugt für C.I. Pigment Yellow 138.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Überführung von organischen Rohpigmenten, insbesondere von Chinophthalonrohpigmenten, in eine feinteilige Pigmentform wird die Formierung des Rohpigments in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen I vorgenommen.

10 Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man das bei der Synthese anfallende Rohpigment einer Mahlung, vorzugsweise in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln, unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen I in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser rekristallisiert.

15 Eine zweite bevorzugte Variante besteht darin, bereits die Mahlung in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen I vorzunehmen und das erhaltene Mahlgut anschließend in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser zu rekristallisieren.

20 Selbstverständlich kann man die Verbindungen I auch in Teilportionen in unterschiedlichen Phasen des Formierungsprozesses zugeben.

25 Es ist auch möglich, die Mahlung direkt in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden Lösungsmittels, z.B. von  $C_2$ - $C_4$ -Alkanolen, Glykolen, Glykolethern und Phthalsäuredialkylestern, insbesondere Phthalsäurediethylester und vor allem Phthalsäuredimethylester, vorzunehmen. In diesem Fall kann der nachfolgende Rekristallisationsschritt unterbleiben.

Außerdem kann man bereits die Herstellung des Rohpigments vorteilhaft in Gegenwart der Verbindungen I vornehmen und die anfallende Mischung von Rohpigment und Verbindung I dann der Formierung zuführen.

Schließlich kann man Rohpigment und Verbindung I auch parallel in situ herstellen.

35 Im allgemeinen werden 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, der Verbindung(en) I, bezogen auf das Rohpigment, eingesetzt.

Die Mahlung kann in einer Kugelmühle, Schwingmühle, Planetenmühle oder Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Geeignete Mahlkörper sind z.B. Eisenkugeln,

## 13

Silicium/Aluminium/Zirkonoxidperlen, Glasperlen, Achatkugeln und Sandkörner, die Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 cm aufweisen können.

- 5 Vorzugsweise wird so lange gemahlen, bis das Mahlgut eine mittlere Primärteilchengröße von < 30 nm aufweist. Dementsprechend beträgt die Mahldauer üblicherweise 5 bis 60 h, insbesondere 20 bis 50 h.

Für die Rekristallisation kann eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

10

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole insbesondere mit bis zu 10 C-Atomen, Etheralkohole, Ether, Ketone, Carbonsäuren insbesondere mit bis zu 4 C-Atomen, Carbonsäureamide, Carbonsäureester sowie alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

15

20 Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Benzylalkohol und 2-Phenylethanol;

Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- und -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- und -ethylether;

- 25 Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisobutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykoldimethyl- und -diethylether;

Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Diethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Acetophenon und Propiophenon;

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure;

- 35 Formamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylpropionsäureamid und N-Methylpyrrolidon;

Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester;

- 40 Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Naphthalin und Methylnaphthalin.

Bevorzugt werden für die Rekristallisation solche Lösungsmittel verwendet, die sich bei der Aufarbeitung leicht entfernen lassen, z.B. durch Auswaschen mit Wasser, azeotrope Destillation mit Wasser, Wasserdampfdestillation oder durch Trocknen des gesamten Ansatzes (beispielsweise durch Abdestillieren des Lösungsmittels).

5

Besonders bevorzugt werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die einen Siedepunkt von  $\leq 150^{\circ}\text{C}$  haben und sich unzersetzt und rückstandsfrei verdampfen lassen, z.B.  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkanole, Ketone wie Methylethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan und Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol und deren

10

Gemische, wobei Xylol und Toluol ganz besonders bevorzugt sind.

Die Menge an Lösungsmittel ist im allgemeinen nicht kritisch und kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. In der Regel kommen 3 bis 6 g, vorzugsweise 4 bis 5 g, Lösungsmittel je g Mahlgut zum Einsatz.

15

Üblicherweise nimmt man die Rekristallisation bei einer Temperatur von 25 bis  $160^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 60 bis  $140^{\circ}\text{C}$ , vor.

Die Rekristallisation kann unter Dispergieren des Mahlgutes im Lösungsmittel oder auch durch einfaches Verweilenlassen des Mahlgutes im Lösungsmittel erfolgen. Bevorzugt wird die Mischung aus Mahlgut und Lösungsmittel gerührt.

20

Die Dauer des Rekristallisationsschritts hängt von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. In der Regel ist die Rekristallisation in 1 bis 10 h beendet.

25

Mithilfe des erfindungsgemäßen Formierungsverfahrens kann die mittlere Teilchengröße der erhaltenen Pigmente gezielt über die Menge an Verbindung I variiert und auf den jeweils gewünschten Wert  $< 150 \text{ nm}$  eingestellt werden. Analog ist auch die BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  gezielt steuerbar.

Die Verteilung der feinteiligen Pigmente im Anwendungsmedium kann unterstützt werden, wenn bei der Formierung (bei der Mahlung und/oder der Rekristallisation) weitere übliche Pigmenthilfsmittel zugesetzt werden. Kommen solche Hilfsmittel zum Einsatz, so liegt ihre Menge üblicherweise bei 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10

35

Gew.-%.

Die beim erfindungsgemäßen Formierungsverfahren erhaltenen organischen Pigmente und dementsprechend die ebenfalls erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, die (A) mindestens ein organisches Pigment und (B) mindestens eine Verbindung der

40

Formel I sowie gewünschtenfalls eine Komponente (C) enthalten, zeichnen sich durch

Ihre Feinteiligkeit und ihre große Oberfläche aus und sind damit für vielfältige Anwendungen geeignet.

- 5 Von besonderem Interesse sind die erfindungsgemäß erhaltenen Chinophthalonpigmente, die hervorragenden koloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie Echtheiten, insbesondere durch hohe Transparenz, hohe Farbstärke und hohen Glanz, leichte Dispergierbarkeit und einwandfreie Überlackier-, Lösungsmittel- und Wetterechtheit, aufweisen. Bei Anwendung in Alkyd/Melamin-Einbrennlacken werden üblicherweise folgende koloristische Parameter erreicht: Hue: 92 bis 96°; Helligkeit  $L \geq 80$ ;  
10 Chroma  $C \geq 80$ ; Transparenz, gemessen in Streu-Delta-E,  $\leq 95$  bis etwa 40.

- 15 Sie eignen sich vorteilhaft zur Einfärbung einer Vielzahl von Anwendungsmedien, z.B. von Kunststoffen, lösungsmittelhaltigen und wasserbasierenden Lacken und aufgrund ihrer Transparenz vor allem auch von Druckfarben, die bei allen gängigen Druckverfahren, z.B. im Offsetdruck, Tiefdruck, Verpackungsdruck, Blechdruck und Textildruck, zum Einsatz kommen können. Insbesondere können sie aufgrund ihrer Feinteiligkeit auch in Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, z.B. Ein-, Zwei- und Mehrkomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern und  
20 Spezialtonern eingesetzt werden. Selbstverständlich können sie dabei auch in Kombination mit weiteren Farbmitteln, z.B. mit Mono- und Diazo- und Isoindolinpigmenten wie C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 139 und 185, zum Einsatz kommen.

#### Beispiele

25

- A) Herstellung von Verbindungen der Formel I

#### Beispiel 1

- 30 a) 50 g 8-Aminochinaldin wurden portionsweise unter Rühren in 250 g auf etwa 10°C gekühltes 11 gew.-%iges Oleum eingetragen. Das Gemisch wurde dann auf 90°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt.

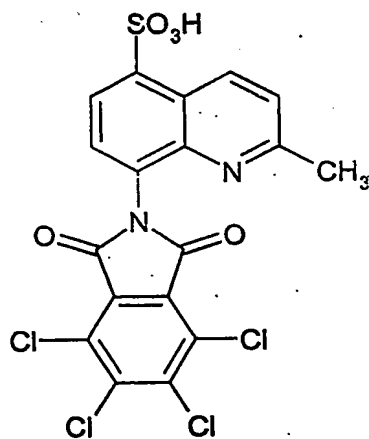
- 35 Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch in 1400 ml Wasser gegeben. Das auf diese Weise ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit VE-Wasser bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 4 gewaschen und im Vakuum Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

- 40 Es wurden 59,4 g 8-Aminochinaldin-5-sulfonsäure erhalten, was einer Ausbeute von 79% entspricht.

## 16

- b) Eine Mischung aus 100 g Phenol, 34 g der in Schritt a) erhaltenen 8-Aminochinaldin-5-sulfonsäure und 49 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde auf 180°C erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entstehende Reaktionswasser wurde über einen Wasserabscheider ausgekreist. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 90°C und Zutropfen von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei 60°C abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Es wurden 52,9 g des Aminochinaldinderivates la' erhalten, was einer Ausbeute von 73% entspricht.



la'

## Analytische Daten:

- 15 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ = 9,27 (d, 1H); 8,1 (d, 1H); 7,85 (d, 1H); 7,65 (d, 1H); 2,61 (s, 3H) ppm;  
Masse (TOF MS ES+): m/z = 507 [M-H<sup>+</sup>, 100%].

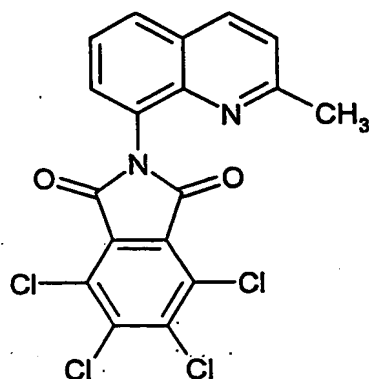
## Beispiel 2

- 25 Eine Mischung aus 237 g Phenol, 118,5 g 8-Aminochinaldin und 214,5 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde auf 140°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entstehende Reaktionswasser wurde über einen Wasserabscheider ausgekreist. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 90°C und Zugabe von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei 60°C abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet.

Es wurden 331,8 g des Aminochinaldinderivates la'' erhalten, was einer Ausbeute von 98% entspricht.



17



1a''

Analytische Daten:

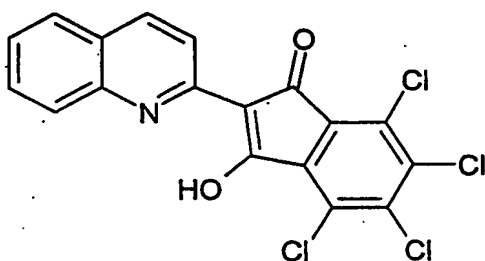
5.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 8,52$  (d, 1H);  $8,20$  (d, 1H);  $7,90$  (d, 1H);  $7,77$  (t, 1H);  $7,6$  (d, 1H);  $2,61$  (s, 3H) ppm.

Beispiel 3

10. Zu einer Mischung von 265 g Phenol und 286 g Tetrachlorterephthalsäureanhydrid wurden bei  $150^\circ\text{C}$  172 g Chinaldin gegeben. Nach vierstündigem Rühren bei dieser Temperatur, Abkühlen des Reaktionsgemisches auf  $90^\circ\text{C}$  und Zutropfen von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei  $60^\circ\text{C}$  abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei  $40^\circ\text{C}$  getrocknet.

15

Es wurden 346,8 g des Chinaldinderivates 1a''' erhalten, was einer Ausbeute von 84% entspricht.



1a'''

20

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ):  $\delta = 8,42$  (d, 1H);  $8,02$  (d, 1H);  $7,65$  (m, 3H);  $7,42$  (m, 1H) ppm.

Beispiel 4

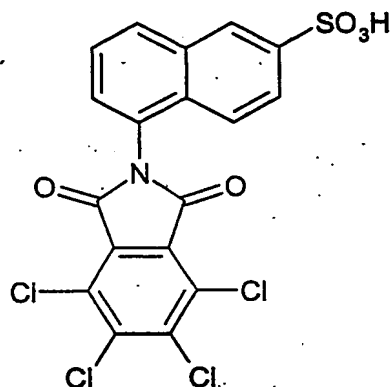
25

Eine Mischung aus 100 g Phenol, 50 g 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und 67 g

## 18

5 Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde auf 180°C erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entstehende Reaktionswasser wurde über einen Wasserabscheider ausgekreist. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 90°C und Zutropfen von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei 60°C abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Es wurden 52,9 g des Aminonaphthalinderivates Ib' erhalten, was einer Ausbeute von 73% entspricht.



Ib'

Analytische Daten:

IR (KBr):  $\nu = 3050$  (C-H-Aromat); 1783, 1726 (C=O); 1597, 1505 (C-C-Aromat); 1171, 1030 (S=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

15 B) Herstellung und Anwendung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen

Beispiel 5 bis 14

20 Variante A

In einer Schwingmühle (1l Volumen) wurden 100 g C.I. Pigment Yellow 138 in Form des gemäß Beispiel 1 der DE-A-17 70 960 erhaltenen Rohpigments mit ca. 1900 g Eisenkugeln (Durchmesser 2 cm) 40 h auf einem Schwingbock behandelt.

25 Ein Gemisch aus 97 g des Mahlgutes, x g einer der Verbindungen aus Beispiel 1 bis 4, y g desamins A und 300 g Xylol wurde dann 5 h bei 125°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei 125°C im Vakuum abdestilliert, und das Produkt wurde bis zum Erreichen eines Xylolgehaltes < 0,1% getrocknet.

30

## Variante B

Die Mahlung wurde analog Variante A durchgeführt, jedoch wurden 97 g des Rohpigments in Gegenwart von x g einer der Verbindungen aus Beispiel 1 bis 4 gemahlen.

5

Das erhaltene Mahlgut wurde analog Variante A unter Zusatz von y g des Amins A in Xylol rekristallisiert.

## Variante C

10

C.I. Pigment Yellow 138 wurde in Gegenwart einer der Verbindungen aus Beispiel 1 bis 4 hergestellt.

15

Dazu wurde eine Mischung aus 265 g Phenol, 450 g Tetrachlorterephthalsäureanhydrid und x g einer der Verbindungen aus Beispiel 1 bis 4 auf 180°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 112 g geschmolzenes 8-Aminochinaldin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 8 h bei dieser Temperatur gerührt, und das entstehende Reaktionswasser wurde über einen Wasserabscheider ausgekreist. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 90°C und Zutropfen von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei 60°C abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

20

Das erhaltene Rohpigment wurde anschließend analog Variante A gemahlen und unter Zusatz von y g des Amins A in Xylol rekristallisiert.

25

## Variante D

C.I. Pigment Yellow 138 wurde in Gegenwart einer Vorstufe V der Verbindungen aus Beispiel 1 bis 4 hergestellt. Als Vorstufe V wurden dabei 8-Aminochinaldin-5-sulfonsäure (Beispiel 11), 8-Aminochinaldin (Beispiel 12), Chinaldin (Beispiel 13) bzw. 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure (Beispiel 14) eingesetzt.

35

Eine Mischung aus 265 g Phenol, u g Tetrachlorterephthalsäureanhydrid (TPSA) und x g der Vorstufe V wurde auf 180°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden w g geschmolzenes 8-Aminochinaldin (AC) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 8 h bei dieser Temperatur gerührt, und das entstehende Reaktionswasser wurde über einen Wasserabscheider ausgekreist. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 90°C und Zutropfen von 300 ml Methanol wurde das entstandene Produkt bei 60°C abfiltriert, bis zum Klarlauf mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

40

## 20

Das erhaltene Rohpigment wurde anschließend analog Variante A gemahlen und unter Zusatz von y g des Amins A in Xylol rekristallisiert.

Bei allen Varianten wurde das formierte Pigment anschließend pulverisiert und geprüft.

5

In allen Fällen zeigte das erhaltene, formierte C.I. Pigment Yellow 138 bei elektronenmikroskopischer Untersuchung eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert)  $< 150$  nm. Die BET-Oberfläche betrug von 30 bis 120 m<sup>2</sup>/g.

- 10 Das jeweils erhaltene Pigment war sehr leicht in allen Anwendungsmedien dispergierbar. Bei Einarbeitung in einen Alkyd/Melamin-Einbrennlack wurde ein transparenter, sehr grünstichiger, brillanter Gelbfarbton erhalten.

15

Zur Bestimmung der Koloristik wurden Buntpasten hergestellt, indem 1,0 g des jeweils erhaltenen Pigments und 9,0 g eines Alkyd-Melamin-Einbrennlacks (35 gew.-%ig in Xylol) mit 10 ml Glasperlen (Durchmesser 3 mm) in einer 30 ml-Glasflasche 60 min auf einem Skandex-Dispergieraggregat geschüttelt wurden. 1,6 g der jeweiligen Buntpaste wurden dann mit 1,0 g einer 40 gew.-%ig mit Titandioxid (Kronos 2310) pigmentierten Weißpaste (Weißaufhellung ca. 1/3 Standardfarbtiefe) gemischt, als 150 µm dicke

20

Schicht auf ein Blech aufgetragen, abgelüftet und 30 min bei 130°C eingebrannt. Die CIELAB-Farbwerte H (Farbwinkel), C (Chroma) und L (Helligkeit) wurden anschließend mit einem Spektralphotometer Spectraflash SF 600 Plus (Fa. Datacolor) bestimmt.

25

Die Bestimmung der Farbstärke (Angabe der Färbäquivalente FAE) erfolgt ebenfalls in der Weißaufhellung. Der Ausfärbung mit dem in Abwesenheit der Verbindungen I formierten Pigment wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte  $< 100$  bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte  $> 100$  entsprechend eine kleinere Farbstärke.

30

Zur Bestimmung der Transparenz wurde die oben beschriebene Buntpaste in einer Schichtdicke von 200 µm über einen Schwarz-Weiß-Karton abgerackelt und nach der Trocknung das Streu-Delta-E über Schwarz gegenüber der Vergleichsprobe mit dem in Abwesenheit der Verbindungen I formierten Pigment bestimmt. Negative Werte bedeuten eine höhere Transparenz.

35

Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie die Ergebnisse der Messungen sind Tabelle 1 und 2 zu entnehmen.

40

Dabei wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

## 21

Amin A1: Ditalgfettdimethylammoniumchlorid (Arquad® HC, Akzo Chemicals)

Amin A2: Ditalgfettmethylamin (Armeen® M2HT, Akzo Chemicals)

Amin A3: Hydroabietylamin (Amine D, Hercules)

5 Tabelle 1

Bsp	Vari- ante	x g	Verb. I	y g	Amin A	H	C	L	FAE	Lasur
5	A	5,1	la'	3,1	A3	94,9	88,3	90,2	82	- 20,3
6	B	5,1	la'	3,1	A1	94,9	88,2	89,7	80	- 23,5
7	C	5,9	la'	3,1	A2	94,6	88,2	89,8	85	- 19,7
8	B	2,3	la''	-	-	93,7	88,0	89,5	90	- 18,2
9	A	7,3	la'''	-	-	93,9	88,1	89,7	90	- 10,6
10	A	7,3	lb'	3,1	A3	94,0	87,9	89,6	83	- 20,1
Vgl.	A	-	-	-	-	93,0	87,7	89,2	100	-

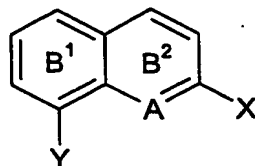
Tabelle 2

Bsp	Vari- ante	x g	Vorst. V	u g TPSA	w g AC	H	C	L	FAE	Lasur
11	D	14,3	la'	422	112	95,2	88,4	90,3	73	- 24,8
12	D	15,8	la''	450	117	93,8	88,1	89,5	87	- 15,8
13	D	17,5	la'''	440	112-	94,5	88,2	89,8	83	- 18,1
14	D	18,1	lb'	428	112	93,7	88,0	89,4	86	- 17,9
Vgl.	A	-	-	-	-	93,0	87,7	89,2	100	-

## Verwendung von Chinaldin- und Naphthalinderivaten als Kristallisationsmodifikatoren

## Zusammenfassung

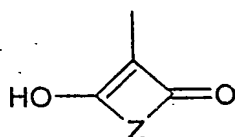
## 5 Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A =N- oder =CH-;

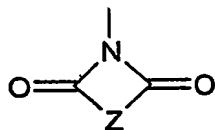
X für den Fall, daß A für =N- steht, Methyl oder einen Rest der Formel IIa



IIa

und für den Fall, daß A für =CH- steht, einen Rest R;

Y einen Rest R oder einen Rest der Formel IIb



IIb

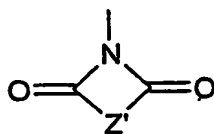
wobei entweder X für einen Rest der Formel IIa oder Y für einen Rest der Formel IIb steht;

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Me<sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COOR<sup>6</sup> oder -COR<sup>6</sup>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>7</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Hydroabietyl, Abietyl oder Aryl; R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

R<sup>5</sup> einen Rest der Formel IIb'

2



IIb'

$R^6$  einen der Alkylreste  $R^1$ ;

$R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

Me ein Alkalimetallion;

- 5 Z und  $Z'$  unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^- Me^+$ ,  $-SO_3^- N^+ R^1 R^2 R^3 R^4$ , oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, und
- die Ringe  $B^1$  und  $B^2$  unabhängig voneinander zusätzlich durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der nicht Wasserstoff bedeutenden Reste R substituiert sein können,
- 10 als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.